

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 9 月 1 日(01.09.2011)

PCT

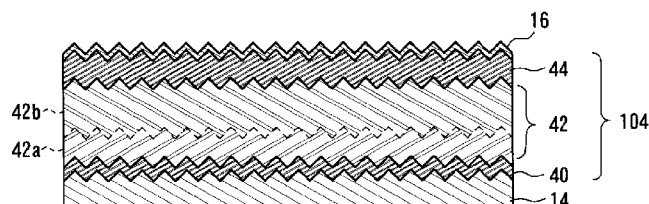
(10) 国際公開番号
WO 2011/105166 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/051729
- (22) 国際出願日: 2011 年 1 月 28 日(28.01.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-038467 2010 年 2 月 24 日(24.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松本 光弘 (MATSUMOTO Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: ▲角▼谷 浩 (KADOYA Hiroshi); 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION MODULE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 光電変換モジュール及びその製造方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a photoelectric conversion device that includes a fine crystal silicon layer as a power generating layer, wherein an open voltage is improved without deteriorating a fill factor. The photoelectric conversion device is provided with a multilayer structure configured of a p-type layer (40) containing a p-type dopant, an i-type layer (42) containing the fine crystal silicon layer to be the power generating layer, and an n-type layer (44) containing an n-type dopant. The i-type layer (42) is provided between the p-type layer (40) and the n-type layer (44), and has a structure which is provided with a fine crystal silicon carbide layer (42a) having a film thickness of 50-300 nm.

(57) 要約: 【課題】微結晶シリコン層を発電層として含む光電変換装置において、フィルファクタを低下させることなく、開放電圧を向上させる。【解決手段】p型ドーパントを含むp型層40、発電層となる微結晶シリコン層を含むi型層42及びn型ドーパントを含むn型層44の積層構造を備え、i型層42は、p型層40とn型層44との間に設けられ、50nm以上300nm以下の膜厚を有する微結晶炭化シリコン層42aを備える構造とする。



WO 2011/105166 A1

明 細 書

発明の名称：光電変換モジュール及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換モジュール及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 多結晶、微結晶またはアモルファスシリコンを用いた太陽電池が知られている。特に、微結晶またはアモルファスシリコンの薄膜を積層した構造を有する光電変換装置は、資源消費の観点、コストの低下の観点および効率化の観点から注目されている。

[0003] 一般的に、光電変換装置は、表面が絶縁性の基板上に第1電極、1以上の半導体薄膜光電変換セル及び第2電極を順に積層して形成される。それぞれの光電変換ユニットは、光入射側からp型層、i型層及びn型層を積層して構成される。光電変換装置の変換効率を向上させる方法として、2種以上の光電変換セルを光入射方向に積層することが知られている。光電変換装置の光入射側にはバンドギャップが広い光電変換層を含む第1の光電変換ユニットを配置し、その後に第1の光電変換ユニットよりもバンドギャップの狭い光電変換層を含む第2の光電変換ユニットを配置する。これにより、入射光の広い波長範囲に亘って光電変換を可能にし、装置全体として変換効率の向上を図ることができる。例えば、アモルファスシリコン（a-Si）光電変換ユニットをトップセルとし、微結晶シリコン（ μ c-Si）光電変換ユニットをボトムセルとした構造が知られている。

[0004] このような構造において、 μ c-Si光電変換ユニットのp型層とi型層との界面に介在層を設ける構成が開示されている。介在層としては、微結晶シリコンからなり、アモルファスシリコン成分のバンドギャップを増加させる炭素等の不純物を 1×10^{20} 原子/cm³以上含む膜厚10～150 Åの層としている（例えば、特許文献1参照）。また、 μ c-Si光電変換ユニットにおけるドーピング層とi型層との界面近傍のi型半導体層の形成面内に

、主成分である I V 属元素の密度が小さくなっている低密度領域を離散的に存在させる技術も開示されている。主成分である I V 属元素がシリコンである場合、低密度領域には水素、炭素、窒素、酸素等を含有した膜厚 3 nm 以上 40 nm 以下の層を適用することが好ましいとされている（例えば、特許文献 2 参照）。また、 $\mu c-Si$ 光電変換ユニットにおける i 型層としてシリコンゲルマニウム (SiGe) 層とシリコン層とを積層させることにより光電変換効率を高める技術が開示されている。SiGe 層は、25 nm 以上 200 nm 以下と比較的厚い層とすることが好適であるとされている（例えば、特許文献 3 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2003-258286 号公報

特許文献 2：特開平 11-261087 号公報

特許文献 3：特開 2006-100611 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 微結晶シリコン層を発電層とする $\mu c-Si$ 光電変換ユニットを含む光電変換装置では、微結晶シリコン層が完全な結晶相ではなくアモルファス相を含むために開放電圧が 0.5 V 程度と結晶シリコン層を発電層とする光電変換装置よりも大幅に低くなるという問題がある。

[0007] 上記特許文献 1 及び 2 には、基板上に n 型層、i 型層、p 型層の順に形成され、基板と逆側から光を入射するタイプの光電変換装置において、p 型層と界面に膜厚 40 nm 以下の界面層として微結晶炭化シリコンの i 型層を挟み込んだ構造についてデータが記載されている。しかし、基板上に p 型層、i 型層、n 型層と形成され、基板側から光を入射するタイプの光電変換装置では、微結晶の成長方向の違いもあり、十分な効果が得られなかった。また、上記特許文献 3 では、微結晶シリコンゲルマニウム層と微結晶シリコン層と

の積層構造については開示されているが、微結晶炭化シリコン層と微結晶シリコン層との積層構造によって i 型層を構成する技術は開示されていない。

[0008] そこで、フィルファクタを低下させることなく開放電圧を向上させた光電変換装置を提供することが課題となっている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の 1 つの態様は、p 型ドーパントを含む p 型層、発電層となる微結晶シリコン層を含む i 型層及び n 型ドーパントを含む n 型層の積層構造を備えた光電変換装置であって、i 型層は、p 型層と n 型層との間に設けられ、50 nm 以上 300 nm 以下の膜厚を有する微結晶炭化シリコン層を備える、光電変換装置である。

[0010] 本発明の別の態様は、p 型ドーパントを含む p 型層、発電層となる微結晶シリコン層を含む i 型層及び n 型ドーパントを含む n 型層の積層構造を備えた光電変換装置の製造方法であって、p 型層と n 型層との間に、50 nm 以上 300 nm 以下の膜厚を有する微結晶炭化シリコン層を形成する、光電変換装置の製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、光電変換装置における光電変換効率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] 本発明の実施の形態における光電変換装置の構成を示す図である。

[図2] 本発明の実施の形態における光電変換装置の $\mu c-Si$ ユニットの構成を示す図である。

[図3] 本発明の実施の形態における光電変換装置の $\mu c-Si$ ユニットの構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 図 1 は、本発明の実施の形態における光電変換装置 100 の構造を示す断面図である。本実施の形態における光電変換装置 100 は、透明絶縁基板 1

0を光入射側として、光入射側から、透明導電膜12、トップセルとして広いバンドギャップを有するアモルファスシリコン(a-Si)(光電変換)ユニット102、中間層14、ボトムセルとしてa-Siユニット102よりバンドギャップの狭い微結晶シリコン(μ c-Si)(光電変換)ユニット104、第1裏面電極層16、第2裏面電極層18、充填材20及び保護膜22を積層した構造を有している。

[0014] 以下、本発明の実施の形態における光電変換装置100の構成及び製造方法について説明する。

[0015] 透明絶縁基板10は、例えば、ガラス基板、プラスチック基板等の少なくとも可視光波長領域において透過性を有する材料を適用することができる。透明絶縁基板10上に透明導電膜12が形成される。透明導電膜12は、酸化錫(SnO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、インジウム錫酸化物(ITO)等に錫(Sn)、アンチモン(Sb)、フッ素(F)、アルミニウム(Al)等をドーピングした透明導電性酸化物(TCO)のうち少なくとも一種類又は複数種を組み合わせる用いることが好適である。特に、酸化亜鉛(ZnO)は、透光性が高く、抵抗率が低く、耐プラズマ特性にも優れているので好適である。透明導電膜12は、例えば、スパッタリング等により形成することができる。透明導電膜12の膜厚は0.5 μm 以上5 μm 以下の範囲とすることが好適である。また、透明導電膜12の表面には光閉じ込め効果を有する凹凸を設けることが好適である。

[0016] 透明導電膜12上に、p型層、i型層、n型層のシリコン系薄膜を順に積層してa-Siユニット102を形成する。a-Siユニット102は、シラン(SiH_4)、ジシラン(Si_2H_6)、ジクロルシラン(SiH_2Cl_2)等のシリコン含有ガス、メタン(CH_4)等の炭素含有ガス、ジボラン(B_2H_6)等のp型ドーパント含有ガス、フォスフィン(PH_3)等のn型ドーパント含有ガス及び水素(H_2)等の希釈ガスを混合した混合ガスをプラズマ化して成膜を行うプラズマCVDにより形成することができる。

[0017] プラズマCVDは、例えば、13.56 MHzのRFプラズマCVDを適

用することが好適である。RFプラズマCVDは平行平板型とすることができる。平行平板型の電極のうち透明絶縁基板10を配しない側には原料の混合ガスを供給するためのガスシャワー孔を設けた構成としてもよい。プラズマの投入電力密度は、 $5\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下とすることが好ましい。

[0018] 一般的に、p型層、i型層、n型層はそれぞれ別の成膜室において成膜される。成膜室は、真空ポンプによって真空排気可能であり、RFプラズマCVDのための電極が内蔵される。また、透明絶縁基板10の搬送装置、RFプラズマCVDのための電源及びマッチング装置、ガス供給用の配管等が付設される。

[0019] p型層は、透明導電膜12上に形成される。p型層は、p型ドーパント（ボロン等）をドーブした膜厚 10 nm 以上 100 nm 以下のp型アモルファスシリコン層（p型 $\alpha\text{-Si:H}$ ）又はp型アモルファス炭化シリコン（p型 $\alpha\text{-SiC:H}$ ）とする。p型層の膜質は、シリコン含有ガス、炭素含有ガス、p型ドーパント含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。i型層は、p型層上に形成されたドーブされていない膜厚 50 nm 以上 500 nm 以下のアモルファスシリコン膜とする。i型層の膜質は、シリコン含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。また、i型層は、 $\alpha\text{-Si}$ ユニット102の発電層となる。n型層は、i型層上に形成されたn型ドーパント（リン等）をドーブした膜厚 10 nm 以上 100 nm 以下のn型アモルファスシリコン層（n型 $\alpha\text{-Si:H}$ ）又はn型微結晶シリコン層（n型 $\mu\text{c-Si:H}$ ）とする。n型層の膜質は、シリコン含有ガス、炭素含有ガス、n型ドーパント含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びプラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。

[0020] $\alpha\text{-Si}$ ユニット102上に、中間層14を形成する。中間層14は、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化シリコン（ SiO_x ）等の透明導電性酸化物（TC

○)を用いることが好適である。特に、マグネシウムMgがドーパされた酸化亜鉛(ZnO)や酸化シリコン(SiO_x)を用いることが好適である。中間層14は、例えば、スパッタリング等により形成することができる。中間層14の膜厚は10nm以上200nm以下の範囲とすることが好適である。なお、中間層14は、設けなくてもよい。

[0021] 中間層14上に、図2の拡大断面図に示すように、p型層40、i型層42、n型層44を順に積層した $\mu c-Si$ ユニット104を形成する。 $\mu c-Si$ ユニット104は、シラン(SiH_4)、ジシラン(Si_2H_6)、ジクロルシラン(SiH_2Cl_2)等のシリコン含有ガス、メタン(CH_4)等の炭素含有ガス、ジボラン(B_2H_6)等のp型ドーパント含有ガス、フォスフィン(PH_3)等のn型ドーパント含有ガス及び水素(H_2)等の希釈ガスを混合した混合ガスをプラズマ化して成膜を行うプラズマCVDにより形成することができる。

[0022] プラズマCVDは、例えば、13.56MHz又は27.12MHzのRFプラズマCVDを適用することが好適である。特に、p型層40及びn型層44には13.56MHzのRFプラズマCVDを適用し、i型層42には27.12MHzのRFプラズマCVDを適用することが好適である。RFプラズマCVDは平行平板型とすることができる。平行平板型の電極のうち透明絶縁基板10を配しない側には原料の混合ガスを供給するためのガスシャワー孔を設けた構成としてもよい。プラズマの投入電力密度は、5mW/cm²以上100mW/cm²以下とすることが好ましい。

[0023] p型層40は、中間層14又は $\alpha-Si$ ユニット102のn型層上に形成される。p型層40は、微結晶シリコン($\mu c-Si$)層や微結晶炭化シリコン($\mu c-SiC$)層とすることが好適である。また、p型層40は、アモルファスシリコン($\alpha-Si$)層等のアモルファス層としてもよい。p型層40は、p型ドーパント(ボロン等)をドーパし、膜厚5nm以上50nm以下とすることが好適である。p型層40の膜質は、シリコン含有ガス、炭素含有ガス、p型ドーパント含有ガス及び希釈ガスの混合比、圧力及びp

ラズマ発生用高周波パワーを調整することによって変化させることができる。

- [0024] p型層40上にはi型層42を形成する。i型層42は、p型層40上に形成されたドーピングされていない膜厚0.5 μm 以上5 μm 以下の微結晶シリコン層又は微結晶炭化シリコン層とする。i型層42は、 $\mu\text{c-Si}$ ユニット104の発電層となる。
- [0025] 1つの実施の形態においてi型層42は、p型層40に接するように第1のi型層42aを形成し、第1のi型層42a上に第2のi型層42bを積層する。
- [0026] 第1のi型層42aは、i型層42の初期層となる層であり、第2のi型層42bよりもワイドバンドギャップである微結晶炭化シリコン($\mu\text{c-SiC}$)層とする。第1のi型層42aは、メタン(CH_4)/シラン(SiH_4)比が1/10以上1/6以下の原料ガスを水素(H_2)で50以上300以下倍に希釈した混合ガスを圧力133 Pa以上4000 Pa以下で導入してプラズマ成膜法によって形成することが好適である。このような条件により、第1のi型層42aに含有される炭素の濃度は $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 以上 $3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 以下の範囲とすることが好適である。第1のi型層42aに含有される炭素の濃度は、二次イオン分析装置により光電変換装置100の膜厚方向に測定することによって測定することができる。プラズマ成膜法としては、27.12 MHz以上60 MHz以下のRFプラズマ成膜法を適用することが好適である。また、成膜時の基板温度は150°C以上230°C以下とし、プラズマに対する導入電力は100 mW/ cm^2 以上2000 mW/ cm^2 以下とすることが好適である。
- [0027] 第2のi型層42bは、第1のi型層42aよりもナローバンドギャップである微結晶シリコン($\mu\text{c-Si}$)層とする。第2のi型層42bは、シラン(SiH_4)を原料ガスとして水素(H_2)で0.005以上0.1以下倍に希釈した混合ガスを圧力1330 Pa以上4000 Pa以下で導入してプラズマ成膜法によって形成することが好適である。プラズマ成膜法として

は、27.12MHz以上60MHz以下のRFプラズマ成膜法を適用することが好適である。また、成膜時の基板温度は160℃以上230℃以下とし、プラズマに対する導入電力は100mW/cm²以上2000mW/cm²以下とすることが好適である。

[0028] 第1のi型層42aの膜厚は、50nm以上300nm以下とすることが好適である。p型層40との界面側に比較的厚いワイドバンドギャップの第1のi型層42aを設けることによって、フィルファクタを低下させることなく $\mu c-Si$ ユニット104の開放電圧を上昇させることができる。これによって、光電変換装置100の光電変換効率を向上させることができる。第1のi型層42aの膜厚を50nm未満とした場合には光電変換装置100の開放電圧又は短絡電流の十分な向上が得られず、膜厚を300nmより大きくした場合にはi型層42の直列抵抗が大きくなり過ぎて短絡電流やフィルファクタを低下させる可能性がある。

[0029] なお、別の実施の形態においてi型層42は、図3に示すように、p型層40に接するように第2のi型層42bを形成し、第2のi型層42b上に第1のi型層42aを積層してもよい。これにより、短絡電流を向上させることができる。

[0030] n型層44は、i型層42上に形成される。n型層44は、n型ドーパント（リン等）をドーブした膜厚5nm以上50nm以下n型微結晶シリコン層（n型 $\mu c-Si:H$ ）とする。ただし、 $\mu c-Si$ ユニット104はこれに限定されるものではなく、発電層として以下に説明するi型微結晶シリコン層（i型 $\mu c-Si:H$ ）が用いられるものであればよい。

[0031] $\mu c-Si$ ユニット104上に、第1裏面電極層16、第2裏面電極層18として反射性金属と透明導電性酸化物（TCO）との積層構造を形成する。第1裏面電極層16としては、酸化錫（SnO₂）、酸化亜鉛（ZnO）、インジウム錫酸化物（ITO）等の透明導電性酸化物（TCO）が用いられる。TCOは、例えば、スパッタリング等により形成することができる。また、第2裏面電極層18としては、銀（Ag）、アルミニウム（Al）等の

金属が使用できる。第1裏面電極層16及び第2裏面電極層18は、合わせて1 μ m程度の膜厚とすることが好適である。第1裏面電極層16及び第2裏面電極層18の少なくとも一方には、光閉じ込め効果を高めるための凹凸が設けることが好適である。

[0032] さらに、充填材20によって第2裏面電極層18の表面を保護膜22で被う。充填材20及び保護膜22は、EVA、ポリイミド等の樹脂材料とすることができる。これによって、光電変換装置100の発電層への水分の侵入等を防ぐことができる。

[0033] なお、YAGレーザ（基本波1064nm、2倍波532nm）を用いて、透明導電膜12、 α -Siユニット102、中間層14、 μ c-Siユニット104、第1裏面電極層16、第2裏面電極層18の分離加工を行うことによって、複数のセルを直列に接続した構成にしてもよい。

[0034] <実施例>

以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

[0035] （実施例1～4）

透明絶縁基板10として、55cm $\times$ 65cm角、4mm厚のガラス基板を用いた。透明絶縁基板10上に、熱CVDにより透明導電膜12として表面に凹凸形状を有する600nm厚のSnO₂を形成した。この後、透明導電膜12をYAGレーザにて短冊状にパターニングした。YAGレーザは、波長1064nm、エネルギー密度13J/cm²、パルス周波数3kHzのものを用いた。

[0036] 次に、 α -Siユニット102のp型層、i型層及びn型層を順に積層した。 α -Siユニット102のp型層、i型層及びn型層は、表1に示す成膜条件において形成した。次に、 α -Siユニット102のn型層上に、 μ c-Siユニット104を形成した。 μ c-Siユニット104のp型層40、i型層42及びn型層44は、表2に示す成膜条件において形成した。i型層42は、第1のi型層42aをp型層40上に50nm、100nm、200nm及び300nmの膜厚で形成し、第1のi型層42aと第2の

i 型層 4 2 b の合計の膜厚が $2 \mu\text{m}$ となるように第 2 の i 型層 4 2 b の膜厚を調整して第 1 の i 型層 4 2 a 上に形成した。

[表1]

	層	基板温度 (°C)	ガス流量 (sccm)	反応圧力 (Pa)	RFパワー (W)	膜厚 (nm)
a-Si ユニット 102	p型層	180	SiH ₄ :100 CH ₄ :100 H ₂ :1000 B ₂ H ₆ :50	100	30	10
	i型層	180	SiH ₄ :300 H ₂ :1000	100	30	300
	n型層	180	SiH ₄ :10 H ₂ :2000 PH ₃ :5	200	300	20

[表2]

	層	基板温度 (°C)	ガス流量 (sccm)	反応圧力 (Pa)	RFパワー (W)	膜厚 (nm)
$\mu\text{c-Si}$ ユニット 104	p型層40	180	SiH ₄ :25 H ₂ :5000 B ₂ H ₆ :0.075	106	250	30
	第1のi型層42a	180	SiH ₄ :200 CH ₄ :20 H ₂ :20000	1330	2500	0-400
	第2のi型層42b	180	SiH ₄ :300 H ₂ :14000	1330	2500	2000-1600
	n型層44	180	SiH ₄ :25 H ₂ :5000 PH ₃ :0.125	133	250	20

[0037] この後、透明導電膜 1 2 のパターンニング位置から $50 \mu\text{m}$ 横の位置に YAG レーザを照射し、a-Si ユニット 1 0 2 及び $\mu\text{c-Si}$ ユニット 1 0 4 を短冊状にパターンニングした。YAG レーザは、エネルギー密度 $0.7 \text{ J} / \text{cm}^2$ 、パルス周波数 3 kHz のものを用いた。

[0038] 次に、第 1 裏面電極層 1 6 として ZnO 膜をスパッタリングにより形成し、第 2 裏面電極層 1 8 として Ag 電極をスパッタリングにより形成した。こ

の後、 $a-Si$ ユニット102及び $\mu c-Si$ ユニット104のパターニング位置から $50\mu m$ 横の位置にYAGレーザを照射し、第1裏面電極層16、第2裏面電極層18を短冊状にパターニングした。YAGレーザは、エネルギー密度 $0.7J/cm^2$ 、パルス周波数 $4kHz$ のものをを用いた。

[0039] このように形成した光電変換装置を第1の*i*型層42aのそれぞれの膜厚について実施例1～4とした。

[0040] (比較例1～3)

上記実施例1～4と同様の形成条件において、第1の*i*型層42aを形成せず、膜厚 $2\mu m$ の第2の*i*型層42bをp型層40上に直接形成した光電変換装置を比較例1とした。

[0041] また、上記実施例1～4と同様の形成条件において、第1の*i*型層42aの膜厚を $10nm$ とし、第2の*i*型層42bの膜厚を $1600nm$ とした光電変換装置を比較例2とした。更に、上記実施例1～4と同様の形成条件において、第1の*i*型層42aの膜厚を $400nm$ とし、第2の*i*型層42bの膜厚を $1600nm$ とした光電変換装置を比較例3とした。

[0042] (実施例5)

上記実施例1～4と同様の形成条件において、第1の*i*型層42aと第2の*i*型層42bの成膜順を逆にした光電変換装置を実施例5とした。すなわち、第2の*i*型層42bをp型層40上に形成した後、第2の*i*型層42b上に第1の*i*型層42aを形成した。第2の*i*型層42bの膜厚は $1.9\mu m$ とし、第1の*i*型層42aの膜厚は $0.1\mu m$ とした。

[0043] (実施例6及び7)

上記実施例2と同様の形成条件において、第1の*i*型層42aを形成する際の原料ガスに含まれるメタン(CH_4)/シラン(SiH_4)比を変化させ、第1の*i*型層42aに含有される炭素の濃度が $1 \times 10^{21}/cm^3$ 及び $3 \times 10^{21}/cm^3$ となるように形成した光電変換装置をそれぞれ実施例6及び7とした。

[0044] (比較例4～6)

上記実施例 2 と同様の形成条件において、第 1 の i 型層 4 2 a を形成する際の原料ガスに含まれるメタン (CH_4) / シラン (SiH_4) 比を変化させ、第 1 の i 型層 4 2 a に含有される炭素の濃度が $8 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, $6 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 及び $5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ となるように形成した光電変換装置をそれぞれ比較例 4 ~ 6 とした。

[0045] 表 3 に、実施例 1 ~ 4 並びに比較例 1 ~ 3 の光電変換装置の開放電圧 V_{oc} 、短絡電流密度 J_{sc} 、フィルファクタ FF 及び効率 η を示す。比較例 1 の開放電圧 V_{oc} 、短絡電流密度 J_{sc} 、フィルファクタ FF 及び効率 η の平均値をそれぞれ 1 として実施例 1 ~ 4 の測定値を規格化して示している。

[表3]

	第1のi型層42a の膜厚 (nm)	開放電圧 V_{oc}	短絡電流 J_{sc}	FF	効率 η
比較例1	0	1	1	1	1
比較例2	10	0.998	1.010	0.990	0.998
比較例3	400	1.022	1.040	0.940	0.999
実施例1	50	1.000	1.037	0.988	1.025
実施例2	100	1.011	1.040	0.990	1.040
実施例3	200	1.016	1.043	0.979	1.037
実施例4	300	1.020	1.040	0.965	1.024

[0046] 実施例 1 では、開放電圧 V_{oc} は増加しなかったが、短絡電流密度 J_{sc} が増加し、変換効率 η は 2.5 % 向上した。実施例 2 ~ 4 では開放電圧 V_{oc} 及び短絡電流密度 J_{sc} が増加し、変換効率 η はそれぞれ 4.0 %, 3.7 % 及び 2.4 % 向上した。実施例 1 ~ 4 では、開放電圧 V_{oc} 及び短絡電流密度 J_{sc} の増加分に対して、フィルファクタ FF の低下分は小さく、変換効率 η が向上した。これに対して、第 1 の i 型層 4 2 a を 10 nm とした比較例 2 では、ほとんどのパラメータに変化はなく、第 1 の i 型層 4 2 a がないときとほとんど変化はなかった。また、第 1 の i 型層 4 2 a を 400 nm とした比較例 3 では、フィルファクタ FF の低下分が大きくなり、変換効率 η が比較例 1 より小さくなった。なお、実施例 5 では、比較例 1 に対して短絡電流密度 J_{sc} が 2 % 増加した。

[0047] また、表 4 に示すように、実施例 6 及び 7 のように第 1 の i 型層 4 2 a の炭素濃度を $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 又は $3 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ とした場合、開放電圧

V_{oc} 及び短絡電流密度 J_{sc} が増加し、変換効率 η もそれぞれ 4.0% 及び 3.6% 向上した。これに対して、比較例 4～6 のように、第 1 の i 型層 42a の炭素濃度を $8 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、 $6 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 及び $5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ とした場合、変換効率 η は小さい値に留まった。

[表4]

	第1のi型層42a の炭素濃度 (cm^{-3})	開放電圧 V_{oc}	短絡電流 J_{sc}	FF	効率 η
比較例4	8×10^{17}	1	1	1	1
比較例5	6×10^{20}	1.006	1.012	0.995	1.013
比較例6	5×10^{21}	1.031	0.995	0.901	0.925
実施例6	1×10^{21}	1.011	1.040	0.990	1.040
実施例7	3×10^{21}	1.020	1.020	0.996	1.036

[0048] 以上のように、本実施の形態のように $\mu c-Si$ ユニット 104 の i 型層 42 に比較的膜厚の大きい微結晶炭化シリコン層である第 1 の i 型層 42a を設けることによって開放電圧 V_{oc} 又は短絡電流密度 J_{sc} を増加させつつ、フィルファクタ FF の低下を抑えることができ、光電変換装置 100 の光電変換効率 η を向上させることができる。

[0049] なお、本実施の形態では、アモルファスシリコン光電変換ユニット 102 と微結晶シリコン光電変換ユニット 104 とのタンデム構造を例に説明したが、これに限定されるものではなく、微結晶シリコン光電変換ユニット 104 のシングル構造でもよいし、アモルファスシリコン光電変換ユニット 102 以外の光電変換ユニットとの積層構造や 3 つ以上の光電変換ユニットの積層構造としてもよい。

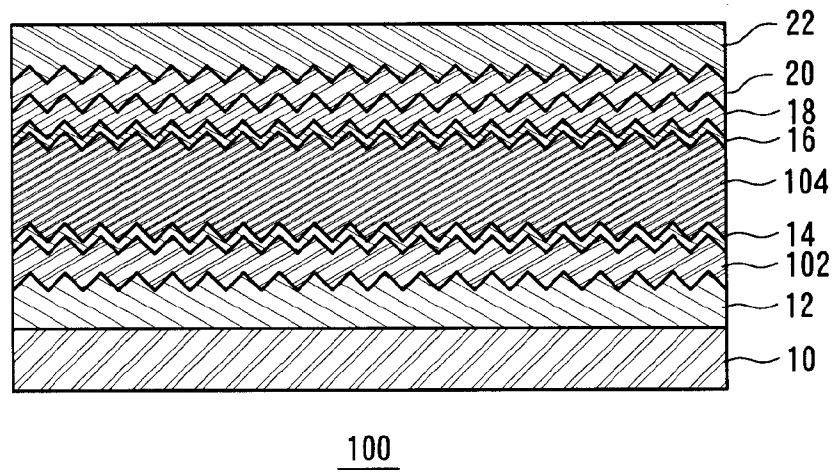
符号の説明

[0050] 10 透明絶縁基板、12 透明導電膜、14 中間層、16 第1裏面電極層、18 第2裏面電極層、20 充填材、22 保護膜、40 p型層 42 i型層 42a 第1のi型層、42b 第2のi型層、44 n型層、100 光電変換装置。

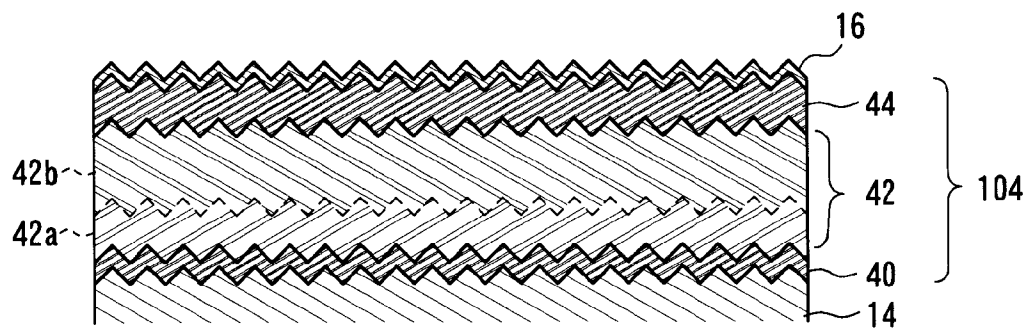
請求の範囲

- [請求項1] p型ドーパントを含むp型層、発電層となる微結晶シリコン層を含むi型層及びn型ドーパントを含むn型層の積層構造を備えた光電変換装置であって、
- 前記i型層は、前記p型層と前記n型層との間に設けられ、50nm以上300nm以下の膜厚を有する微結晶炭化シリコン層を備えることを特徴とする光電変換装置。
- [請求項2] 請求項1に記載の光電変換装置であって、
- 前記微結晶炭化シリコン層は、前記p型層と前記微結晶シリコン層との間に配置されることを特徴とする光電変換装置。
- [請求項3] 請求項2に記載の光電変換装置であって、
- 前記微結晶炭化シリコン層は、前記微結晶シリコン層と前記n型層との間に配置されることを特徴とする光電変換装置。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1つに記載の光電変換装置であって、
- 前記微結晶炭化シリコン層は、炭素を $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 以上 $3 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 以下の濃度で含むことを特徴とする光電変換装置。
- [請求項5] p型ドーパントを含むp型層、発電層となる微結晶シリコン層を含むi型層及びn型ドーパントを含むn型層の積層構造を備えた光電変換装置の製造方法であって、
- 前記p型層と前記n型層との間に、50nm以上300nm以下の膜厚を有する微結晶炭化シリコン層を形成することを特徴とする光電変換装置の製造方法。
- [請求項6] 請求項5に記載の光電変換装置の製造方法であって、
- 前記微結晶炭化シリコン層は、シランに対してメタンを1/10以上1/6以下の割合で供給して形成することを特徴とする光電変換装置の製造方法。

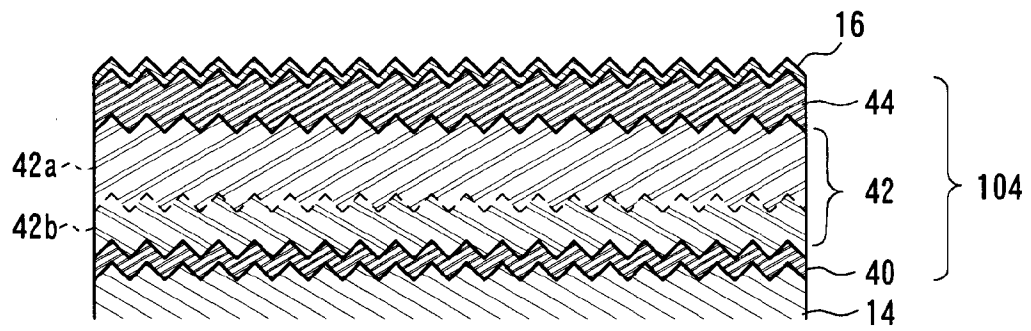
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-16271 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 18 January 2002 (18.01.2002), paragraphs [0010], [0019]; fig. 3 (Family: none)	1, 3-6 2
Y	JP 2-218175 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 30 August 1990 (30.08.1990), fig. 1 (Family: none)	2
A	JP 4-266066 A (Canon Inc.), 22 September 1992 (22.09.1992), paragraphs [0025], [0033]; fig. 2, 4 & US 5279681 A & EP 500067 A2	1-6

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 April, 2011 (07.04.11)

Date of mailing of the international search report

19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/051729

Although claim 3 refers to "claim 2", claim 2 means the contents concerning fig. 2 of the present application, while the matter specified and set forth in claim 3 other than the portion thereof that refers to other claim is considered to mean the contents concerning fig. 3 of the present application. Therefore, the invention in claim 3 cannot be clearly specified, if said claim 3 refers to "claim 2".

Consequently, this search has been carried out on assumption that claim 3 refers to claim 1 (fig. 3 of the present application).

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2002-16271 A (富士電機株式会社) 2002.01.18, 段落【0010】、【0019】、図3 (ファミリーなし)	1, 3-6 2
Y	JP 2-218175 A (三洋電機株式会社) 1990.08.30, 第1図 (ファミリーなし)	2
A	JP 4-266066 A (キヤノン株式会社) 1992.09.22, 段落【0025】、【0033】、図2, 4 & US 5279681 A & EP 500067 A2	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 昌伸

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

2 K

3 7 0 0

請求項 3 では引用先を「請求項 2」としていますが、請求項 2 は、本願の図 2 を意味するものである一方で、当該請求項 3 記載の引用先以外の規定事項は、本願の図 3 を意味するものと認められますから、引用先が「請求項 2」では、発明を明確に特定できません。

そこで、調査は、請求項 3 が、請求項 1 を引用するもの（本願の図 3）として行いました。